

Ser. 09/964,506

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-241950

出 願 人

Applicant(s):

日本板硝子株式会社

RECEIVED

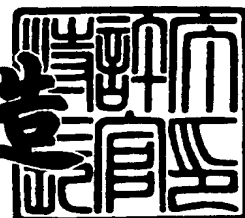
OCT 30 2001

TC 1700

2001年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3090169

【書類名】 特許願
【整理番号】 2001P239
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 瀬戸 啓充

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 藤原 浩輔

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 吉井 成和

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-304017

【出願日】 平成12年10月 3日

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【電話番号】 03-5443-9514

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

特 2 0 0 1 - 2 4 1 9 5 0

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化用ガラス組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量%で表して、

65%以上74%未満の SiO_2 、

0~5%の B_2O_3 、

0.1~2.5%の Al_2O_3 、

0%以上2%未満の MgO 、

5~15%の CaO 、

0~10%の SrO 、

0~10%の BaO 、

10%より多く15%以下の $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 、

0~5%の Li_2O 、

10~18%の Na_2O 、

0~5%の K_2O 、

10~20%の $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 、および

0~0.40%の TiO_2 を含むことを特徴とする強化用ガラス組成物。

【請求項 2】

65~70%の SiO_2 、

0%以上2%未満の B_2O_3 、および

10%より多く12%未満の $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を含む請求項 1 に記載の強化用ガラス組成物。

【請求項 3】

0.4~1.9%の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄 ($\text{T-Fe}_2\text{O}_3$) を含み、

1~6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、

全太陽光エネルギー透過率が60%以下、かつ

ISOに規定される紫外線透過率が30%以下である請求項 1 または 2 に記載の強化用ガラス組成物。

【請求項4】

0.4～1%の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄 ($\text{T-Fe}_2\text{O}_3$)、および
0.01～0.40%の TiO_2 を含み、
1～6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、
A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上である請求項1～3に記載の
強化用ガラス組成物。

【請求項5】

0.4～0.65%の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄 ($\text{T-Fe}_2\text{O}_3$)、
0.01%以上0.20%未満の TiO_2 、および
0.1～2.0%の CeO_2 を含み、
 Fe_2O_3 に換算した FeO の割合が $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の20～60%であり、
3.5～5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、
A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、
全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつ
ISOに規定される紫外線透過率が15%以下である請求項1～4に記載の強化
用ガラス組成物。

【請求項6】

0.65%より多く0.90%以下の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、
0.01～0.40%の TiO_2 、および
1.4%より多く2.0%以下の CeO_2 を含み、
 Fe_2O_3 に換算した FeO の割合が $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の20～60%であり、
1.8～4.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、
A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、
全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつ
ISOに規定される紫外線透過率が15%以下である請求項1～4に記載の強化
用ガラス組成物。

【請求項7】

0.005%未満の CoO 、
0.01%以下の NiO 、および

0.001%以下のSeを含む請求項1～6のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

【請求項8】

0.9～1.9%の $Ti-Fe_2O_3$ 、
0.005～0.05%の CoO 、
0～0.2%の NiO 、および
0～0.005%のSeを含む請求項1～3に記載の強化用ガラス組成物。

【請求項9】

1.8～5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、
A光源を用いて測定した可視光透過率が10～65%、
全太陽光エネルギー透過率が50%以下、かつ
ISOに規定される紫外線透過率が15%以下である請求項8に記載の強化用ガラス組成物。

【請求項10】

50～350℃における平均線膨張係数とヤング率との積が $0.71 \sim 0.9$
MPa/℃であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

【請求項11】

50～350℃における平均線膨張係数が $80 \sim 110 \times 10^{-7}/℃$ であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

【請求項12】

室温で測定される密度が $2.47 g/cm^3$ より大きく $2.65 g/cm^3$ 以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強化性に優れたガラス組成物に関する。詳しくは、従来よりガラス厚さの薄いガラスであっても、実質的な強化プロセスの能力増強を要することな

く、十分な表面圧縮応力値を得ることができるガラス組成物に関する。さらに、優れたソーラーコントロール性能を持つガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガラスの破壊は特殊な場合を除き表面から始まり、外力によってガラス表面に現れる引張応力がガラスの引張応力を超えることで生じる。ガラスの引張応力に対する耐久性は、実際にはガラス表面に存在する Griffith flow と呼ばれる微小傷によって決定されるため、実用的には、ガラス表面に圧縮応力層を設けることで外力による引張応力を緩和し、亀裂の進展を妨げ、破壊を防ぐことでガラスの強度を高める方法が有効とされている。ガラス表面に圧縮応力を設ける方法として、化学強化と物理強化が知られている。

【0003】

このうち物理強化の基本原理は、高温のガラスを急冷し、常温になった状態でガラスの厚さ方向に残留応力を発生させ、表面に圧縮応力層を形成するものである。最も広く実用化されているのは、空気によって冷却する風冷強化法である。

【0004】

風冷強化は、ガラスを軟化点付近の温度まで加熱し、而る後ガラスの表面を、加圧した空気流によって急冷してやることで、ガラス表面に圧縮応力層を、内部に引張応力層を形成させてガラスの強度を向上させるものである。

【0005】

風冷強化におけるガラス板の表面残留応力は、冷却中の表面と内部の温度差に依存することが知られている。最も簡単な近似として高温状態のガラスの急冷を考える場合、ガラスからの放熱量 Q を一定と仮定すると、ガラス表面と内部の最大温度差 $(\Delta \theta)_{\max}$ は

$$(\Delta \theta)_{\max} = t Q / 8 k$$

と近似される。ここで、 t はガラス厚さ [m]、 Q は放熱量 [W/m^2]、 k は熱伝導率 [$W/m \cdot K$] である。歪緩和の時間が十分小さく、かつ冷却段階で温度勾配の変化が生じないと仮定すれば、室温でのガラス表面の圧縮応力を F 、平均線膨張係数を α 、ヤング率を E 、ポアソン比を σ とすると、圧縮応力 F は、

$$F = \alpha \cdot E / (1 - \sigma) \cdot 2 / 3 \cdot (\Delta \theta)_{\max}$$

と表される。 α およびEの値を大きくすることで、より高い圧縮応力Fを得ることが可能であることがわかる。

【0006】

従来自動車用窓に用いられているフロート板ガラスの厚さは、主に3.5～4.8mmであった。近年、自動車用の軽量化による燃費向上のため、窓ガラスにも薄板化の要請が強い。面積が同じであれば板厚が薄くなるほどガラス板の熱容量は小さくなり、 $(\Delta \theta)_{\max}$ が小さくなるため、圧縮応力Fが小さくなる。つまり、十分な強化が入りにくくなる。この強化の入りにくさを補うために幾つかのガラス板が提案されてきた。

【0007】

例えば、特公平6-53592号公報に記載された強化ガラスの製造方法は、重量%表示で実質的に

63～75%の SiO_2 、

1.5～7%の Al_2O_3 、

0～6%の TiO_2 、

3～7%の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 、

0～10%の MgO 、

5～15%の CaO 、

6～20%の $\text{MgO} + \text{CaO}$ 、

8～18%の Na_2O 、

0～5%の K_2O 、

10～20%の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 、

からなり、該ガラスの液相温度が1150℃以下である強化ガラスの製造方法である。

【0008】

特公平4-60059号公報に記載された易強化ガラス組成物は、重量%で表示して

68～71%の SiO_2 、

- 1. 6～3.0%の Al_2O_3 、
- 2. 0～4.0%の MgO 、
- 8. 5～11.0%の CaO 、
- 12. 5～16.0%の Na_2O 、
- 0.9～3.0%の K_2O 、

これらの成分の総和が97%以上であって、かつ

- 70.0～73.0%の $SiO_2 + Al_2O_3$ 、
- 12.0～15.0%の $MgO + CaO$ 、
- 13.5～17.0%の $Na_2O + K_2O$

からなり、しかも109ポイズになる粘性温度が650～685℃ならびに1012ポイズになる粘性温度が555～585℃であり、かつ両者の温度差が96～103℃になることを特徴とする易強化ガラス組成物である。

【0009】

特表平8-500811号公報に記載された透明板ガラス製造用のガラス組成物は、重量%で表示して、

- 69～75%の SiO_2 、
- 0～3%の Al_2O_3 、
- 2～10%の CaO 、
- 0～2%の MgO 、
- 9～17%の Na_2O 、
- 0～8%の K_2O 、
- 0.2～1.5%の Fe_2O_3 を含み、

さらに、フッ素および亜鉛、ジルコニウム、セリウム、チタンの酸化物、4重量%未満の酸化バリウムおよび合計で10%以下の残りのアルカリ土類酸化物を含むことができるガラス組成物である。

【0010】

また、近年自動車の室内内装材の高級化に伴う内装材の劣化防止の要請や冷房負荷低減の観点から、自動車用窓ガラスとして紫外線赤外線吸収能を付与した緑色系色調を有するガラスが提案されている。

【 0 0 1 1 】

例えば、紫外線透過率を約 3 8 % 以下、かつ全太陽光エネルギー透過率を約 4 6 % 以下に制限し、さらに自動車内からの視野確保のため少なくとも 7 0 % の可視光透過率を有したものが知られている（特開平 3 - 1 8 7 9 4 6 号公報）。このような緑色系自動車用ガラスの色調としては青味を帯びた緑色が好まれる傾向にある。

【 0 0 1 2 】

全太陽光エネルギー透過率を減ずるには、ガラス中に導入された酸化鉄のうち酸化第一鉄（ FeO ）の絶対量を増加させればよいことが知られており、過去に提案された赤外線吸収ガラスの殆どはこの方法を採用している。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

特公平 6 - 5 3 5 9 2 号公報に記載された強化ガラスの製造方法では、 Al_2O_3 が多く、また $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ で見れば 3 % 以上必要とする。黄色っぽい着色の少ないガラスを得るためには、 TiO_2 の添加を避け多量の Al_2O_3 を添加する必要があり、非常に溶解しにくい組成になるという不具合がある。また、実施例中では 3 mm 厚みのガラスの強化例が示されているが、強化条件を向上させているにも関わらず、表面圧縮応力値で見れば不十分である。

【 0 0 1 4 】

特公平 4 - 6 0 0 5 9 号公報に記載された易強化ガラス組成物では、粘性温度を調節することで易強化ガラスを得るものだが、1 0 9 ポイズと 1 0 1 2 ポイズの温度差として許容される範囲は僅かに 7 °C と非常に狭く、従って許容される組成範囲が非常に狭いため、生産が困難になるという不具合があった。

【 0 0 1 5 】

特表平 8 - 5 0 0 8 1 1 号公報に記載された透明板ガラス製造用のガラス組成物では、透過性を得るためにアルカリ土類酸化物を合計で 1 0 % 以下に制限しているが、粘度を維持するためにはアルカリ酸化物を増やさなければならず、耐久性が低下する。また、特に 3 . 1 mm 以下の厚さの板ガラスを強化するとき、十分な圧縮応力値を得ることができない。

【0016】

本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであって、5mm以下、より好ましくは3.1mm以下の厚さを有する板ガラスで、実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を持つガラス組成物を提供することを目的とする。さらに、強化性に優れ、かつ優れたソーラーコントロール性能を持つガラス組成物を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の強化用ガラス組成物は、重量%で表して、
 65%以上74%未満の SiO_2 、
 0~5%の B_2O_3 、
 0.1~2.5%の Al_2O_3 、
 0%以上2%未満の MgO 、
 5~15%の CaO 、
 0~10%の SrO 、
 0~10%の BaO 、
 10%より多く15%以下の $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 、
 0~5%の Li_2O 、
 10~18%の Na_2O 、
 0~5%の K_2O 、
 10~20%の $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 、および
 0~0.40%の TiO_2 を含むことを特徴とする強化用ガラス組成物である。

【0018】

本発明の強化用ガラス組成物は、特にアルカリ土類酸化物の含有量を規定することにより強化性が向上し、より薄い厚さを有する板ガラスであっても、従来の強化プロセスによって十分な表面圧縮応力値を得ることができる。

【0019】

本発明の強化用ガラス組成物は、さらに種々の着色成分を含むことにより、優れた強化性に加えて、用途・目的に応じた様々なソーラーコントロール性能を付

与することが可能である。

【0020】

本発明の強化用ガラス組成物が、低い全太陽光エネルギー透過率と低い紫外線透過率を有するには、

0.4～1.9%の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄（以下、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ ）を含み、

1～6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、全太陽光エネルギー透過率が60%以下であり、ISOに規定される紫外線透過率が30%以下であることが好ましい。

【0021】

本発明の強化用ガラス組成物が、上記のソーラーコントロール性能に加え、高い可視光透過率を有するには、0.4～1%の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、および

0.01～0.40%の TiO_2 を含み、

1～6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上であることが好ましい。

【0022】

本発明の強化用ガラス組成物が、さらに低い紫外線透過率を有し、同時に高い可視光透過率を有するには

0.4～0.65%の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、

0.01%以上0.20%未満の TiO_2 、および

0.1～2.0%の CeO_2 を含み、

Fe_2O_3 に換算した FeO の割合が $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の20～60%であり、

3.5～5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、

A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、

全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつ

ISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

【0023】

本発明の強化用ガラス組成物が、ガラス厚さが薄いときに、同様のソーラーコントロール性能を有するには、

0.65%より多く0.90%以下の $T-Fe_2O_3$ 、
0.01~0.40%の TiO_2 、および
1.4%より多く2.0%以下の CeO_2 を含み、
 Fe_2O_3 に換算した FeO の割合が $T-Fe_2O_3$ の20~60%であり、
1.8~4.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、
A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、
全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつ
ISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

【0024】

上記の様々な本発明の強化用ガラス組成物に、好ましい色調を与えるには、
0.005%未満の CoO 、
0.01%以下の NiO 、および
0.001%以下の Se を含むことが好ましい。

【0025】

本発明の強化用ガラス組成物が、濃緑色~灰色系色調を有し、低い可視光透過率、低い全太陽光エネルギー透過率と低い紫外線透過率を有するには
0.9~1.9%の $T-Fe_2O_3$ 、
0.005~0.05%の CoO 、
0~0.2%の NiO 、および
0~0.005%の Se を含むことが好ましく、
1.8~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、
A光源を用いて測定した可視光透過率が10~65%、
全太陽光エネルギー透過率が50%以下、かつ
ISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

【0026】

本発明の強化用ガラス組成物は、50~350℃における平均線膨張係数とヤング率との積が0.71~0.90MPa/℃であることが好ましい。

【0027】

本発明の強化用ガラス組成物は、50~350℃における平均線膨張係数が8

$0 \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0028】

本発明の強化用ガラス組成物は、室温で測定される密度が 2.47 g/cm^3 より大きく 2.65 g/cm^3 以下であることが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を説明する。

【0030】

まず、本発明の強化用ガラス組成物組成の限定理由について説明する。ただし、以下の組成は重量％で表示したものである。

【0031】

SiO_2 はガラスの骨格を形成する主成分である。 SiO_2 が 65% 未満ではガラスの耐久性が低下し、74% を越えるとガラスの溶解が困難になる。70% 以下とすることが好ましい。

【0032】

B_2O_3 はガラスの耐久性向上のため、あるいは溶解助剤としても使用される成分であるが、紫外線の吸収を強める働きもある。5% を越えると紫外域の透過率の低下が可視域まで及ぶようになり、色調が黄色味を帯び易くなるとともに、 B_2O_3 の揮発等による成形時の不都合が生じるので 5% を上限とする。好ましくは 0~2% 未満の範囲である。

【0033】

Al_2O_3 はガラスの耐久性を向上させる成分であるが、0.1% 未満では失透温度が上昇し、多すぎるとガラスの溶解が困難になり易い。また、平均線膨張係数を低下させて強化性を損なうため、2.5% 以下であることが好ましい。

【0034】

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO はガラスの耐久性を向上させるとともに、成形時の失透温度、粘度を調整するのに用いられる。本発明においては、 MgO を 2% 未満とし、これらのアルカリ土類酸化物の合計を 10% より多くすることで、熱応力係数をより増大させ、強化性を向上させることができる。

【0035】

MgOが2%以上では十分な熱応力係数を得にくくなるばかりでなく、失透温度が上昇する。CaOが5%未満または15%を越えると失透温度が上昇する。SrO、BaOはMgOとCaOの合計量に対し、置換する形でガラス中に導入するが、SrOとBaOはMgOとCaOに比して原料が高価であるため、10%を越えるのは好ましくない。

【0036】

また、アルカリ土類酸化物の合計が10%以下では十分な熱応力係数が得にくくなる他に、成形時の失透温度や粘度を維持するためにはアルカリ酸化物を添加しなければならないため、ガラスの耐久性が低下する。15%を越えると失透温度が上昇し、密度が大きくなるので、ガラスの製造上好ましくない。より好ましくは12%未満である。

【0037】

Li₂O、Na₂O、K₂Oはガラスの溶解促進剤として用いられる。また、ガラスの耐久性を低下させない範囲で少量増加させ、熱応力係数を増大させることができる。Na₂Oが10%未満あるいはLi₂O、Na₂O、K₂Oの合計が10%未満では溶解促進効果が乏しく、Na₂Oが18%を越えるか、またはLi₂O、Na₂O、K₂Oの合計が20%を越えるとガラスの耐久性が低下する。Li₂OとK₂OはNa₂Oに比して原料が高価であるため、5%を越えるのは好ましくない。

【0038】

TiO₂はガラスの失透温度を下げるために少量加えることができる。また、TiO₂は紫外線を吸収する成分でもある。量が多くなるとガラスが黄色味を帯び易くなるので、その上限量は0.40%である。

【0039】

酸化鉄はガラス中ではFe₂O₃とFeOの形で存在し、Fe₂O₃は紫外線を吸収し、FeOは赤外線を吸収する。本発明の強化用ガラス組成物は、0.4～1.9%のFe₂O₃に換算した全酸化鉄（以下、T-Fe₂O₃）を含むことが好ましい。これにより、1～6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、全太陽光エネ

ルギー透過率が60%以下、ISOに規定される紫外線透過率が30%以下というソーラーコントロール性能を付与したガラスを得ることができる。 $T-Fe_2O_3$ が0.4%未満では紫外線および赤外線吸収効果が小さく、1.9%より多いとガラス原料を溶融する際に炎の輻射熱が溶融ガラス上面部で著しく吸収されて溶融窯底部付近まで十分に加熱することが困難になり、また、ガラスの比重が大きくなりすぎるため好ましくない。

【0040】

本発明の強化用ガラス組成物は、酸化鉄に加え、その他の着色成分を好ましい範囲で含むことにより、ガラスが使用される部位・目的に応じた様々なソーラーコントロール性能を付与することができる。紫外線透過率は主に酸化鉄、 TiO_2 、 CeO_2 によって決定され、全太陽光エネルギー透過率は主に酸化鉄、可視光透過率は主に酸化鉄、 NiO 、 CoO によって決定される。

【0041】

本発明の強化用ガラス組成物が、高い可視光透過率と低い紫外線赤外線透過率とを併せ持つ場合、0.4~1%の $T-Fe_2O_3$ および0.01~0.40%の TiO_2 を含むことが好ましい。これにより、1~6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上のガラスが得られる。

【0042】

紫外線吸収性能をさらに向上させるには、0.1~2.0%の CeO_2 含み、 $T-Fe_2O_3$ に対する Fe_2O_3 に換算した FeO の割合（以下、 FeO 比）は20~60%とすることが好ましい。

【0043】

3.5~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、高い可視光透過率と、さらに低い紫外線透過率を有する場合には0.4~0.65%の $T-Fe_2O_3$ 、0.01%以上0.20%未満の TiO_2 、0.1~2.0%の CeO_2 を含み、 FeO 比が20~60%であることが好ましく、 CeO_2 量は1.4%より多いことがさらに好ましい。これにより、3.5~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、全太陽光エネ

ルギー透過率が55%以下、かつISOに規定される紫外線透過率が15%以下のガラスが得られる。

【0044】

1. 8~4.0mmの厚さにおいて、同様のソーラーコントロール性能を有するには、0.65%より多く0.90%以下の $T-Fe_2O_3$ 、0.01~0.40%の TiO_2 、1.4%より多く2.0%以下の CeO_2 を含み、FeO比が20~60%であることが好ましい。

【0045】

本発明の強化用ガラス組成物に、好ましい色調を与えるには、 CoO 、 NiO 、 Se を単独あるいは組み合わせて使用することが好ましく、その上限量は CoO が0.005%未満、 NiO が0.01%以下、 Se が0.001%以下である。

【0046】

本発明の強化用ガラス組成物が、濃緑色~灰色系色調を有し、低い可視光透過率、低い全太陽光エネルギー透過率と低い紫外線透過率を有するには、0.9~1.9%の $T-Fe_2O_3$ 、0.005~0.05%の CoO 、0~0.2%の NiO 、0~0.005%の Se を含むことが好ましく、FeO比が15~50%であることが好ましい。これにより、1.8~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が10~65%、全太陽光エネルギー透過率が50%以下、かつISOに規定される紫外線透過率が15%以下のガラスが得られる。

【0047】

本発明の強化用ガラス組成物の物性の限定理由について説明する。

【0048】

平均線膨張係数とヤング率の積である熱応力係数は、その値が大きいほどガラスの風冷強化性を向上させることができる。1.8~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、熱応力係数が0.71MPa/℃以上であれば、従来の自動車用ガラスとして用いられてきたガラスの表面圧縮応力を維持することが可能である。しかし、高い熱応力係数を得ようとするとき、製造上好ましい平均線膨張

率には上限があるので、結果として高いヤング率を必要とすることになるが、このようなガラスは現実的ではない。よって、熱応力係数の上限値は $0.90 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

【0049】

平均線膨張係数が $110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を越えることは、ガラスの製造上好ましくない。すなわち、平均線膨張係数が高すぎると、板状に成形したガラスを室温まで冷却する際の温度コントロールが難しくなる。上記の熱応力係数を得るためには、平均線膨張係数は $80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $80 \sim 102 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0050】

密度は、従来のガラスとその値が大きく異なると、ガラス溶融窯の素地替えに多くの日数を要するため好ましくない。よって、 $2.47 \text{ g}/\text{cm}^3$ より大きく $2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲が好ましく、 $2.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下がさらに好ましい。

【0051】

【実施例】

以下、本発明について表を参照しながら詳細に説明する。

【0052】

表1～表5に本発明の実施例のガラス組成および各物性値、表6に比較例のガラス組成および各物性値を示す。表1～表6において、 α は $50 \sim 350^\circ\text{C}$ の平均線膨張係数、 ρ はガラスの密度、 E はヤング率、 $\alpha \cdot E$ は熱応力係数、 d はガラスの厚さ、 Y_A はA光源を用いて測定した可視光透過率、 TG は全太陽光エネルギー透過率、 T_{uv} はISOに規定される紫外線透過率を示す。表中の濃度はすべて重量%表示である。

【0053】

ガラスの製造にあたっては、珪砂、硼酸、苦灰石、石灰石、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、ソーダ灰、芒硝、炭酸カリウム、炭酸リチウム、カーボン、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、金属セレンを表に示す割合になるように調合、混合したバッチを電気炉中で 1450°C に加

熱、溶融し、その後ステンレス板上にガラス素地を流し出し、室温まで徐冷した。これらは、各物性を測定するために適当な大きさに成形、研磨した。

【0054】

円柱状に成形したガラス試料について、熱膨張計により得られた熱膨張曲線より50～350℃の平均線膨張係数 α を求めた。

【0055】

シングア라운드法により得られたガラス中を伝播する縦波速度 v_l と横波速度 v_t 、アルキメデス法により測定したガラスの密度 ρ から、剛性率 G と体積弾性率 K を求め、 G と K からヤング率 E を求めた。 G 、 K および E を求める式は以下のとおりである。

$$G = \rho v_t^2$$

$$K = \rho (v_l^2 - 4/3 \cdot v_t^2)$$

$$E = 9KG / (G + 3K)$$

【0056】

厚さ1.8～5.0mmのガラス試料について、CIE標準のA光源を用いて測定した可視光透過率(YA)、全太陽光エネルギー透過率(TG)、ISOに規定される紫外線透過率(Tuv)を測定した。実施例21～25については、CIE標準のC光源を用いて測定した主波長(λ_d)、刺激純度(Pe)およびCIE色度図による L^* 、 a^* 、 b^* 値を測定した。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
SiO ₂	65.0	73.2	71.7	68.2	66.4
B ₂ O ₃	-----	-----	1.5	5.0	-----
Al ₂ O ₃	2.4	1.4	1.4	1.4	2.4
MgO	0.4	1.7	1.7	1.7	1.5
CaO	13.7	9.2	9.2	9.2	7.5
SrO	-----	-----	-----	-----	4.2
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	15.8	11.8	11.8	11.8	15.5
K ₂ O	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T-Fe ₂ O ₃	0.63	0.63	0.63	0.63	0.62
FeO	0.15	0.18	0.19	0.17	0.19
TiO ₂	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
CeO ₂	1.57	1.59	1.59	1.59	1.55
FeO比	0.26	0.32	0.34	0.30	0.34
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	107	84	85	85	101
ρ [g/cm ³]	2.57	2.51	2.51	2.49	2.62
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.81	0.61	0.61	0.62	0.73
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
YA [%]	78.2	79.3	78.7	78.1	79.1
TG [%]	55.0	54.4	54.1	54.5	54.4
Tuv [%]	8.7	12.5	11.9	10.0	10.2

【0058】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
SiO_2	65.6	69.5	66.8	67.9	67.9
B_2O_3	-----	-----	-----	-----	-----
Al_2O_3	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4
MgO	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5
CaO	7.4	10.1	9.7	9.2	9.2
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	4.9	-----	-----	-----	-----
Li_2O	-----	2.5	-----	-----	-----
Na_2O	15.7	11.1	13.2	16.9	16.9
K_2O	0.3	0.3	4.1	0.3	0.3
$\text{T-Fe}_2\text{O}_3$	0.61	0.64	0.62	0.62	0.62
FeO	0.19	0.18	0.21	0.20	0.20
TiO_2	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15
CeO_2	1.53	1.62	1.56	1.16	1.16
FeO比	0.42	0.35	0.38	0.36	0.36
$\alpha [\times 10^{-7}/^\circ\text{C}]$	102	97	102	104	104
$\rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	2.65	2.57	2.58	2.56	2.55
$\alpha \cdot E [\text{MPa}/^\circ\text{C}]$	0.74	0.73	0.74	0.77	0.77
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.9	4.8
YA [%]	80.5	79.0	78.4	76.4	71.9
TG [%]	55.2	54.7	51.7	50.2	42.7
Tuv [%]	10.6	8.8	11.7	11.3	8.4

【0059】

【表 3】

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
SiO ₂	67.5	67.5	69.0	69.0	68.8
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.4	1.4	1.6	1.6	1.6
CaO	9.1	9.1	9.2	9.2	9.2
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	16.8	16.8	15.2	15.2	15.1
K ₂ O	0.3	0.3	0.7	0.7	0.7
T-Fe ₂ O ₃	0.78	0.78	0.62	0.62	0.62
FeO	0.24	0.24	0.20	0.20	0.20
TiO ₂	0.29	0.29	0.15	0.15	0.10
CeO ₂	1.44	1.44	1.16	1.16	1.41
FeO比	0.34	0.34	0.36	0.36	0.36
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	104	103	98	99	99
ρ [g/cm ³]	2.55	2.55	2.55	2.54	2.55
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.77	0.76	0.73	0.74	0.73
d [mm]	2.6	3.5	3.9	4.8	3.9
YA [%]	74.9	71.8	74.8	71.1	75.1
TG [%]	46.8	41.9	46.0	40.4	47.4
Tuv [%]	11.1	9.0	12.1	9.5	10.6

【0060】

【表4】

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
SiO ₂	68.8	68.8	68.6	68.6	68.4
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CaO	9.2	9.2	9.1	9.1	9.1
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1
K ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
T-Fe ₂ O ₃	0.62	0.67	0.78	0.78	0.88
FeO	0.20	0.23	0.25	0.25	0.31
TiO ₂	0.10	0.10	0.29	0.29	0.29
CeO ₂	1.41	1.41	1.44	1.44	1.60
FeO比	0.36	0.38	0.36	0.36	0.39
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	99	98	99	99	98
ρ [g/cm ³]	2.54	2.55	2.55	2.55	2.55
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
d [mm]	4.8	3.5	2.6	3.5	1.8
YA [%]	71.8	73.9	76.3	71.7	78.2
TG [%]	42.3	45.9	50.1	42.4	54.8
Tuv [%]	8.3	11.8	11.7	8.5	14.8

【0061】

【表5】

	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5
SiO ₂	69.7	69.0	69.3	69.3	69.2
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CaO	9.3	8.8	9.0	9.0	8.9
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	15.6	15.3	15.5	15.5	15.2
K ₂ O	0.8	1.4	0.8	0.8	1.4
T-Fe ₂ O ₃	0.55	1.29	1.29	1.29	1.00
FeO	0.16	0.38	0.40	0.35	0.31
TiO ₂	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05
CeO ₂	-----	-----	-----	-----	-----
FeO比	0.28	0.29	0.31	0.27	0.31
NiO	-----	0.0168	0.0283	0.0730	-----
CoO	-----	0.0056	0.0105	0.0190	0.0130
Se	-----	-----	-----	-----	0.0018
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	99.2	100.5	98.4	99.2	102.0
ρ [g/cm ³]	2.52	2.53	2.53	2.53	2.53
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.73	0.74	0.72	0.73	0.75
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
YA [%]	81.3	50.6	41.1	25.4	34.4
TG [%]	59.1	29.7	25.7	20.5	26.7
Tuv [%]	29.5	10.4	11.1	10.2	10.8
λd [nm]	497.4	496.7	490.7	491.9	569.7
L*	92.77	77.47	71.50	58.54	65.44
a*	-5.08	-10.75	-10.58	-9.61	-0.29
b*	0.17	0.07	-3.53	-2.32	0.72

【 0 0 6 2 】

【表 6】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
SiO_2	64.3	74.0	65.1	65.0
B_2O_3	-----	-----	-----	-----
Al_2O_3	1.4	1.4	1.4	2.4
MgO	1.7	3.4	0.7	1.6
CaO	10.6	6.0	20.1	7.7
SrO	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----
Li_2O	-----	-----	-----	-----
Na_2O	19.5	12.5	10.0	20.6
K_2O	0.3	0.3	0.4	0.3
$\text{T-Fe}_2\text{O}_3$	0.63	0.64	0.64	0.63
TiO_2	0.13	0.13	0.15	0.13
CeO_2	1.59	1.60	1.61	1.57
$\alpha [\times 10^{-7}/^\circ\text{C}]$	115	85	94	124
$\rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	2.60	2.48	2.66	2.57
$\alpha \cdot E [\text{MPa}/^\circ\text{C}]$	0.86	0.59	0.76	0.84

【 0 0 6 3 】

実施例 1～25 は、請求項 1 の範囲内の組成のガラスであり、請求項 3 の範囲内のガラスでもある。表 1～5 から明らかなように、いずれも請求項 11 の範囲内の平均線膨張係数を持ち、かつ請求項 12 の範囲内の密度である。中でも実施例 1 および 5～25 は請求項 10 の範囲の熱応力係数を持っており、特に強化性に優れている。実施例 7～25 は、より好ましい範囲である請求項 2 の範囲内の組成のガラスである。

【 0 0 6 4 】

実施例 1～21 は、請求項 4 の範囲内のガラスであり、比較的可視光透過率が

高いガラスである。なかでも実施例 1 ～ 2 0 は紫外線吸収能に優れたガラスである。実施例 1 ～ 1 0 および 1 3 ～ 1 6 は請求項 5 の範囲の着色成分を含み、3.5 ～ 5 mm のいずれかのガラス厚みにおいて、Y A が 7 0 % 以上、T G が 5 5 % 以下、T u v が 1 5 % 以下の光学特性を有するガラスである。また、実施例 1 1 , 1 2 および 1 7 ～ 2 0 は請求項 6 の範囲の着色成分を含み、1.8 ～ 4.0 mm のいずれかのガラス厚みにおいて、Y A が 7 0 % 以上、T G が 5 5 % 以下、T u v が 1 5 % 以下の光学特性を有するガラスである。

【 0 0 6 5 】

また、実施例 2 2 ～ 2 5 は請求項 8 に示された着色成分を含み、1.8 ～ 5 mm のいずれか一つのガラス厚みにおいて、Y A が 1 0 ～ 6 5 % 、T G が 5 0 % 以下、T u v が 1 5 % 以下という請求項 9 に示す光学特性を有するガラスである。

【 0 0 6 6 】

比較例 1 は SiO_2 および Na_2O が、比較例 2 および 3 はアルカリ土類酸化物が、比較例 4 はアルカリ土類酸化物および Na_2O がそれぞれ本発明の範囲外のガラスである。比較例 1 および 4 は α が高すぎるため、ガラス製造には適さない。また、比較例 2 は $\alpha \cdot E$ の値が小さく、十分な表面圧縮応力を得ることができない。比較例 3 は密度 ρ が高すぎるため、ガラス溶融窯の素地替えを行うときには不利である。

【 0 0 6 7 】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明の強化用ガラス組成物によれば、5 mm 以下、より好ましくは 3.1 mm 以下の従来より薄い厚さの板ガラスを強化する際に、実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を持つことができるガラス組成物が提供される。また、このような優れた強化性に加え、優れたソーラーコントロール性能を持つガラス組成物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強化性に優れ、さらにソーラーコントロール性能も優れたガラス組成物を提供する。

【解決手段】 重量%で表して、65%以上74%未満の SiO_2 、0~5%の B_2O_3 、0.1~2.5%の Al_2O_3 、0%以上2%未満の MgO 、5~15%の CaO 、0~10%の SrO 、0~10%の BaO 、10%より多く15%以下の $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 、0~5%の Li_2O 、10~18%の Na_2O 、0~5%の K_2O 、10~20%の $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 、および0~0.40%の TiO_2 を含むことを特徴とする強化用ガラス組成物。

【選択図】 なし

特2001-241950

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-241950
受付番号	50101176550
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成13年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 8月 9日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 2000年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

氏 名 日本板硝子株式会社